

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juni 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/046040 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/10, B01D 11/04 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12931 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 19. November 2002 (19.11.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 57 768.0 27. November 2001 (27.11.2001) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BARTZ, Thomas [DE/DE]; Rohrbachstr. 15a, 85259 Wiedenzhausen (DE). SCHMIDT, Hans, Ulrich [DE/DE]; Angerbreite 2 b, 86947 Petzenhausen (DE). TIETZE, Katrin [DE/DE]; R.-Luxemburg-Strasse 63, 01993 Schipkau (DE). OCHSE, Michael [DE/DE]; Am Sonnenberg 17, 34260 Kaufungen (DE). THIELE, Kai [DE/DE]; Elsterstrasse 6, 01987 Schwarzheide (DE). MURRAR, Imbridt [DE/DE]; Dr.-R.-Lehmann-Strasse, 01968 Senftenberg (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PREPOLYMERS CONTAINING ISOCYANATE GROUPS AND URETHANE GROUPS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANATGRUPPEN UND URETHANGRUPPEN ENTHALTENDEN PREPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing prepolymers containing isocyanate groups and urethane groups. The inventive method comprises the following steps a) at least one polyisocyanate having a stoichiometric deficit of at least one compound is reacted with at least two hydrogen atoms reacting with isocyanate groups, and b) the reaction product from step a) is distilled by means of a molecular evaporator.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren, umfassend die Schritte a) Reaktion mindestens eines Polyisocyanats mit einem stöchiometrischen Unterschuss mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, b) Destillation des Reaktionsprodukts aus Schritt a) mittels eines Kurzwegverdampfers.



WO 03/046040 A1

Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren, auch als NCO-Prepolymere bezeichnet, und die durch dieses Verfahren
10 erhältlichen Prepolymere.

Prepolymere mit Urethangruppen und endständigen Isocyanatgruppen sind wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Polyurethanen. Sie sind seit langem bekannt und vielfach in der
15 Literatur beschrieben.

Ihre Herstellung erfolgt durch Umsetzung von Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen mit einem Überschuss an Polyisocyanaten. Bei dieser
20 Reaktion verbleiben zumeist nicht umgesetzte Monomere im Prepolymer. Dies wird als Nachteil angesehen, da es die Anwendbarkeit der Prepolymere einschränkt. So haben einige der Monomere, wie beispielsweise das Toluylendiisocyanat (TDI) oder die aliphatischen Diisocyanate, einen niedrigen Dampfdruck und eine hohe
25 Toxizität. Im Falle der Isomere des Diphenylmethandiisocyanats (MDI) können die Monomere im Prepolymer auskristallisieren.

Es sind eine Reihe von Maßnahmen bekannt, durch die der Gehalt an Monomeren im Prepolymer gesenkt werden kann.

30

In US-A-6,133,415 wird die Entmonomerisierung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion beschrieben. Dieses Verfahren ist jedoch aufwendig, außerdem müssen die extrahierten Monomere
35 aus der Extraktionsflüssigkeit abgetrennt werden.

In DE-A-196 16 046 wird ein Verfahren zur Abtrennung von Monomeren oder Hilfsstoffen aus organischen Polymeren beschrieben, bei dem die Monomere mittels verdichtetem Kohlendioxid aus den
40 Polymeren extrahiert werden. Bei der Entmonomerisierung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren, insbesondere solchen auf Basis von MDI, kommt es jedoch häufig zu einer Schädigung des Produkts, beispielsweise zu einer Verfärbung oder einem Aufbau des Molekulargewichts. Außerdem ver-
45 bleibt zumeist Kohlendioxid im Produkt, was zu Problemen bei der Weiterverarbeitung führen kann.

Eine weitere Möglichkeit der Abtrennung der Monomeren ist die Destillation. Da die Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren zumeist nicht temperaturstabil sind, erfolgt die Destillation vorzugsweise unter Verwendung von Schleppmitteln oder vorzugsweise unter Vakuum, insbesondere mittels Dünnschichtverdampfer.

In WO 97/46603 wird ein Verfahren zur Entfernung von monomeren Diisocyanaten aus Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren durch Destillation beschrieben, bei dem eine Mischung aus organischen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Siedepunkten als Schleppmittel eingesetzt wird. Der Einsatz von Schleppmitteln verteuert jedoch das Verfahren, außerdem muss das Monomere vor seiner Wiederverwendung erst vom Schleppmittel getrennt werden.

EP-A-316 738 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren auf Basis von TDI mit geringem Anteil an Monomeren, bei dem das Prepolymere nach der Herstellung einer Dünnschichtdestillation unterworfen wird. In JP 9053522 wird ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren beschrieben, die nach ihrer Herstellung ebenfalls einer Dünnschichtdestillation unterworfen werden. JP 08176252 und JP 08176253 beschreiben Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltende Prepolymere mit einem Gehalt an monomerem MDI von 0,15 Gew.-%, die nach ihrer Herstellung einer Vakuumdestillation unterworfen wurden.

US-A-5,202,001 beschreibt ein Verfahren zur Entmonomerisierung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren, insbesondere solchen auf Basis von TDI, durch Dünnschichtverdampfung in Gegenwart von Inertgasen. Damit soll die Rückspaltung der Prepolymere unterdrückt werden. In US 5,115,071 werden verschiedene Möglichkeiten der Entmonomerisierung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren beschrieben. In einem Beispiel wird ein Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltendes Prepolymer auf Basis von TDI durch Dünnschichtdestillation behandelt.

Besonders bei Prepolymeren, die auf Basis von MDI hergestellt wurden, insbesondere bei einem hohen Anteil des 2,4'-Isomeren, gestaltet sich die Abtrennung der Monomeren auf Grund des hohen Siedepunkts des MDI bei einer herkömmlichen Dünnschichttemperatur schwierig.

Bei Extraktionsverfahren oder einer Destillation unter Verwendung von Schleppmitteln fällt das abgetrennte Monomere gemeinsam mit anderen Stoffen an und muss, bevor es erneut verwendet werden kann, in einem zusätzlichen Verfahrensschritt von diesen abgetrennt werden.

Aufgabe der Erfindung war es, ein einfaches und schonendes Verfahren zur Entmonomerisierung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren zu entwickeln, das insbesondere für die Aufarbeitung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren auf Basis von MDI, insbesondere 2,4'-MDI geeignet ist und bei dem das abgetrennte Monomere in einer solchen Form anfällt, dass es ohne zusätzliche Reinigung einer erneuten Verarbeitung zugeführt werden kann.

Diese Aufgabe konnte gelöst werden durch die Destillation des Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren mittels eines Kurzwegverdampfers.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren, umfassend die Schritte

- a) Reaktion mindestens eines Polyisocyanats, insbesondere mindestens eines Diisocyanats, mit einem stöchiometrischen Unterschuss mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen,
- b) Destillation des Reaktionsprodukts aus Schritt a) mittels eines Kurzwegverdampfers.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Entmonomerisierung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren, dadurch gekennzeichnet, dass das Prepolymere nach der Umsetzung einer Destillation mittels eines Kurzwegverdampfers unterworfen wird.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltende Prepolymere insbesondere auf Basis von MDI, herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltende Prepolymere auf Basis von MDI mit einem NCO-Gehalt im Bereich zwischen 30 bis 1 Gew.-% mit einem Gehalt an freiem MDI von kleiner 0,1 Gew.-% und vorzugsweise 0,05 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Prepolymeren.

Kurzwegverdampfer sind bekannt. Sie werden beispielsweise von der Firma VTA Verfahrenstechnische Anlagen GmbH Deggendorf, QVF Engineering GmbH Leipzig oder UCI GmbH Alzenau-Hörstein angeboten. Eine Beschreibung eines Kurzwegverdampfers findet sich
5 beispielsweise in dem Artikel "Kurzweg-Destillation im Labor" von Norbert Kukla, GT Labor-Fachzeitschrift 6/98, Seiten 616 bis 620.

Die Kurzwegverdampfer basieren auf dem Prinzip der Dünnschichtverdampfung. Im Gegensatz zu Dünnschichtverdampfern, wo die aus
10 der Flüssigkeit austretenden Brüden nach oben aus dem Verdampfer abgeführt und in einem externen Kondensator kondensiert werden, besitzen die Kurzwegverdampfer einen zentral angeordneten Innenkondensator. Die aus dem Flüssigkeitsfilm austretenden Dämpfe treffen auf den Innenkondensator, kondensieren dort und laufen
15 nach unten ab. Der große Querschnitt, der für den Transport der Dämpfe vom Verdampfer zum Innenkondensator zur Verfügung steht, sowie der geringe Abstand von der Verdampfung zur Kondensation bewirken nur geringe Druckabfälle im Verdampfer.

20 Im Gegensatz zum Dünnschichtverdampfer, bei dem nur ein Vakuum bis 1 mbar erreicht werden kann, ist mit einem Kurzwegverdampfer ein Vakuum bis 0,001 mbar erreichbar.

Mit der erfindungsgemäßen Verwendung eines Kurzwegverdampfers
25 zur Entmonomerisierung der Prepolymere ist es erstmalig möglich, Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltende Prepolymere auf Basis von MDI mit einem Gehalt an freiem MDI von kleiner 0,1 Gew.-%, und vorzugsweise 0,05 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Prepolymeren, bereitzustellen.

30 Daher wird das erfindungsgemäße Verfahren auch vorzugsweise bei der Herstellung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren eingesetzt, bei deren Herstellung MDI als Polyisocyanat eingesetzt wird. Überraschenderweise ist es mit
35 dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, das MDI praktisch vollständig aus dem NCO-Prepolymer abzutrennen. Durch die Auswahl der Bedingungen für die Destillation im Kurzwegverdampfer ist es weiterhin möglich, die Abtrennung des MDI mit hoher Selektivität vorzunehmen.

40 Die Destillation im Kurzwegverdampfer wird vorzugsweise bei einem Vakuum von 10 bis 10^{-3} mbar, einer Temperatur im Vorlagebehälter von 30 bis 90°C, einer Temperatur im Verdampfer von 50 bis 210°C und einer Temperatur im Kondensator von 15 bis 55°C durchgeführt.
45 Bei diesen Bedingungen ist eine optimale Entfernung der nicht umgesetzten Monomere gewährleistet, ohne dass es zu einer Schädigung, insbesondere einem Abbau, des Prepolymeren kommt. Das

abdestillierte monomere Diisocyanat weist ebenfalls keinerlei Schädigung auf und kann ohne weitere Reinigungsschritte wieder zu Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren verarbeitet werden. In der technischen Ausgestaltung des Verfahrens kann das abdestillierte monomere Diisocyanat direkt dem Lagertank oder dem Vorlagebehälter, aus dem das Diisocyanat für die Herstellung der Prepolymere entnommen wird, zugeführt werden.

- Bei Verwendung eines Kurzwegverdampfers in Laborausführung
- 10 wird vorzugsweise bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 1 bis 0,1 l/h und einer Rührgeschwindigkeit von 300 bis 500 U/min gearbeitet. Die Ausgestaltung des Verfahrens für den technischen Maßstab kann durch den Fachmann auf üblichem Wege erfolgen.
- 15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Verfahrensschritt b) in einer Kaskade aus mindestens 2 hintereinandergeschalteten Verdampfern, von denen mindestens einer ein Kurzwegverdampfer ist, durchgeführt. Vorzugsweise sind alle Verdampfer der Kaskade Kurzwegverdampfer.
- 20 Es können bis zu 20 Verdampfer in Reihe geschaltet werden. Die Verwendung einer größeren Anzahl von Verdampfern verteuert das Verfahren, ohne dass es zu einer verbesserten Reinigung kommt. Bevorzugt werden 2 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Verdampfer hintereinandergeschaltet werden. Die Verwendung von einer Kaskade
- 25 ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die Prepolymere aus 2 Isocyanaten mit unterschiedlicher Verdampfungstemperatur, beispielsweise MDI und TDI, eingesetzt werden. Auch bei Diisocyanaten, die nur schwer zu niedrigen Monomergehalten abgereinigt werden können, wie 2,4-MDI, kann eine Kaskade zu einer besseren
- 30 Reinigung führen.

In den Verdampfern können gleiche oder unterschiedliche Drücke und Temperaturen eingestellt werden.

- 35 Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Verdampferkaskaden ist, dass die technischen Anforderungen an die Vakuum erzeugenden Einheiten geringer sind als bei der Verwendung nur eines Verdampfers.
- 40 Die erfindungsgemäßen Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymere können, wie oben dargestellt, durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen hergestellt werden.

- Als Polyisocyanate kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und insbesondere aromatische Diisocyanate in Betracht. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat-1,6, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4 oder Mischungen aus mindestens 2 der genannten C₆-Alkylen-diisocyanate, Pentamethylen-diisocyanat-1,5 und Butylen-diisocyanat-1,4, cycloaliphatische Diisocyanate, wie 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und -2,6-cyclohexan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate, wie 1,5-Naphthylen-diisocyanat (1,5-NDI), 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) sowie deren Gemische, 2,4'-, 2,2'-, und vorzugsweise 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) sowie Mischungen aus mindestens zwei dieser Isomere, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate (Polymer-MDI, PMDI) mit zwei oder mehr aromatischen Systemen, Mischungen aus 2,4'-, 2,2'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI), Mischungen aus Roh-MDI und Toluylen-Diisocyanaten, Polyphenyl-Polyisocyanate, urethanmodifizierte flüssige 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanate und 4,4'-Diisocyanatodiphenylethan- (1,2). Als Isocyanatkomponente können auch die Derivate von den genannten Isocyanaten, wie Uretidion, Harnstoff, Biuret oder Isocyanurat und Mischungen daraus eingesetzt werden.

- Wie oben dargestellt, können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders vorteilhaft Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltende Prepolymere hergestellt und entmonomerisiert werden, bei denen als Polyisocyanat MDI, bevorzugt 4,4'-MDI, 2,4'-MDI und Mischungen daraus eingesetzt wurde.

- Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von 2,4'-MDI, da so hergestellte Prepolymere zumeist eine geringere Viskosität aufweisen als solche auf Basis von 4,4'-MDI, da sie eine geringere Viskosität aufweisen und sich daher besser zu Polyurethanen weiterverarbeiten lassen. Derartige Prepolymere können besonders vorteilhaft als Klebstoffe, Dichtungsmassen und Dichtstoffe eingesetzt werden. Ein besonderer Vorteil von erfindungsgemäßen Prepolymeren auf der Basis von 2,4'-MDI ist ihre relativ geringere Viskosität. Dadurch sind sie bei der Weiterverarbeitung besser handhabbar und haben eine höhere Lagerstabilität als solche auf Basis von 4,4'-MDI.

- Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen können vorzugsweise solche eingesetzt werden, die mindestens zwei Hydroxyl- und/oder Aminogruppen im Molekül aufweisen. Insbesondere weisen diese Verbindungen ein Molekulargewicht M_n zwischen 60 und 10000 g/mol auf. Besonders bevorzugt werden die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend mehrwertige Alkohole, Polyetheralkohole, Polyesteralkohole, Polyetherpolyamine, hydroxylgruppenhaltige Polycarbonate, hydroxylgruppenhaltige Polyacetale und beliebige Mischungen aus mindestens zwei dieser Verbindungen. Besonders bevorzugt sind mehrwertige Alkohole und Polyetheralkohole sowie Mischungen daraus.
- 15 Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Alkandiole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen sowie höhere Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit. Weiterhin können natürliche Polyole, wie Rizinusöl, eingesetzt werden.
- 20 Die Polyetheralkohole weisen vorzugsweise eine Funktionalität im Bereich von 2 bis 8 auf. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen. Die Alkylenoxide können dabei einzeln, nacheinander oder als Mischung
- 25 eingesetzt werden. Als Startsubstanzen kommen beispielsweise Wasser, Dirole, Triole, höherfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole, aliphatische oder aromatische Amine oder Aminoalkohole in Betracht.
- 30 Besonders geeignet sind Polyetheralkohole mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 3000 g/mol und einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 3. Besonders bevorzugte Startsubstanzen zur Herstellung dieser Polyetheralkohole sind Propylenglykol und Glycerin. Bevorzugte Alkylenoxide sind
- 35 Ethylenoxid und Propylenoxid.
- Ebenfalls bevorzugt sind Polyesteralkohole mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 3000 g/mol, einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 2,6. Besonders bevorzugt sind Polyesteralkohole auf Basis von Adipinsäure. Die Herstellung der
- 40 Prepolymere erfolgt, wie dargelegt, durch Umsetzung der Polyisocyanate mit den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen.
- 45 Als Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate und den Hydroxylgruppen der Polyalkohole beschleunigen, können die nach dem Stand der Technik

bekannten und üblichen stark basischen Amine sowie organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinn-(II)-Salze von organischen Carbonsäuren, oder die Dialkyl-
5 zinn-(IV)-Salze von organischen Carbonsäuren oder Gemische mit mindestens zwei der genannten Katalysatoren sowie synergistisch wirkende Kombinationen aus stark basischen Aminen und organischen Metallverbindungen eingesetzt werden. Die Katalysatoren können in üblichen Mengen, beispielsweise 0,002 bis 5 Gew.-%, bezogen
10 auf die Polyalkohole, verwendet werden.

Die Umsetzung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in üblichen Reaktoren, beispielsweise bekannten Rohr- oder Rührkesselreaktoren, bevorzugt in Gegenwart von üblichen Kataly-
15 satoren, die Reaktion der OH-funktionellen Verbindungen mit den Isocyanatgruppen beschleunigen, sowie gegebenenfalls inerten Lösungsmitteln, d.h. gegenüber den Isocyanaten und OH-funktionellen Verbindungen nicht reaktiven Verbindungen, erfolgen.

20

Überraschend wurde festgestellt, dass Prepolymere auf Basis von 2,4'-MDI eine deutlich niedrigere Produktviskosität aufweisen als analoge Prepolymere auf der Basis von 4,4'-MDI. Es wurden Viskositätsunterschiede bis zu 50 % gefunden.

25

So wiesen ein NCO-Prepolymer, das unter Verwendung eines Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht von 1965 g/mol auf der Basis von Propylenglykol und Propylenoxid mit einem NCO-Gehalt von 5,5 Gew.-% bei Verwendung von 2,4'-MDI eine Viskosität von
30 6366 mPa·s bei 25°C und bei Verwendung von 4,4'-MDI eine Viskosität von 10261 mPa·s auf.

Ein NCO-Prepolymer, das unter Verwendung eines Polyetheralkohols mit einem Molekulargewicht von 1965 g/mol auf der Basis von
35 Propylenglykol und Propylenoxid (Polyol 1) mit einem NCO-Gehalt von 4,3 Gew.-% bei Verwendung von 2,4'-MDI eine Viskosität von 4283 mPa·s bei 25°C und bei Verwendung von 4,4'-MDI eine Viskosität von 12793 mPa·s bei 25°C auf.

40 Die erfindungsgemäßen Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymere werden üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Dazu werden die Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymere mit Verbindungen, die mit Isocyanatgruppen reagieren können, umgesetzt. Bei
45 den Verbindungen, die mit Isocyanatgruppen reagieren können, handelt es sich beispielsweise um Wasser, Alkohole, Amine oder Verbindungen mit Mercaptogruppen. Die Polyurethane können

Schaumstoffe, Beschichtungen, Klebstoffe, insbesondere Schmelzklebstoffe, Anstrichstoffe sowie kompakte oder zellige Elastomere sein. Bei der Anwendung als Dicht- oder Klebstoffe erfolgt das Aushärten zum fertigen Polyurethan im einfachsten Fall durch
 5 Einwirkung von Luftfeuchtigkeit.

Die erfindungsgemäßen Prepolymere können vorzugsweise auch zur Herstellung von Polyurethan-Folien, insbesondere solchen für den Lebensmittelbereich, eingesetzt werden. Hierfür, ebenso wie
 10 für den Einsatz als Schmelzklebstoffe, insbesondere Heißschmelzklebstoffe, Beschichtungen oder Dichtungen sind Prepolymere auf Basis von 2,4'-MDI besonders geeignet.

Die Erfindung soll in nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher
 15 erläutert werden.

Die Untersuchungen wurden an Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren auf Basis von Methylen-di-(phenylisocyanat) oder Toluylendiisocyanat durchgeführt. Die
 20 Prepolymere wurden in bekannter Weise bei 80°C in einer Versuchsanlage, bestehend aus einem beheizbaren Glasreaktor mit Rührer, Temperaturmessanzeige, Rückflussskühler, Inertgaszuführung (Stickstoff) und externer Heizung, synthetisiert (Tabelle 1).

25 Tabelle 1

	Prepolymer 1	Prepolymer 2	Prepolymer 3
Zusammensetzung	4,4'-MDI Polyol 1	2,4'-MDI Polyol 1	Lupranat® T 80 A*) Polyol 1
30 NCO-Gehalt [Gew.-%]	5,5	5,2	6,3
Viskosität bei 25 °C [mPa·s]	10261	6400	2560
35 Diisocyanat- Monomer-Gehalt [Gew.-%] **)	7,6	6,8	6,5

*) Lupranat® T 80 A (BASF; 80 % 2,4'-Toluylendiisocyanat und
 40 20 % 2,6'-Toluylendiisocyanat)

**) bestimmt mittels HPLC

Für die Entfernung der Monomeren wurden jeweils 1000 g Prepolymer gemäß Tabelle 1 in das Vorlagegefäß einer Kurzweg-
 45 verdampfer-Apparatur vom Typ VKL 70 der Firma VTA Verfahrenstechnische Anlagen GmbH Deggendorf, die eine Verdampferfläche von 0,04 m² aufwies und für einem Durchsatz von 0,1 bis 2 l/h

ausgelegt war, dosiert und auf 80°C (Prepolymer 1) bzw. 60°C (Prepolymer 2) temperiert. Verdampfer und Kondensator wurden auf die in Tabelle 2 angegebene Solltemperatur vorgeheizt. Bei laufendem Rührwerk, eingestelltem Vakuum und vorgegebener Durchflusssgeschwindigkeit wurde das monomerhaltige Prepolymer aus dem Vorlagegefäß über den Kurzwegverdampfer gegeben. Es wurden nach dem beschriebenen Verfahren Prepolymere mit einem Rest-Monomer-Gehalt von kleiner 0,05 Gew.-% hergestellt. Weiterhin wurde ein Monomer gewonnen, das eine Reinheit von größer 97 % aufwies. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren wurde ein Isocyanat-Monomer erhalten, das ohne einen zusätzlichen Aufarbeitungsschritt wieder zur Herstellung der Prepolymere verwendet werden kann.

15 Tabelle 2

		Prepolymer 1	Prepolymer 3
20	Destillationsparameter		
	Vakuum [mbar]	0,03	0,02
	Durchflusssgeschwindigkeit [l/h]	0,17	0,27
	Rührerdrehzahl [U/min]	415	410
	Temperatur Vorlagebehälter [°C]	80	60
	Temperatur Verdampfer [°C]	120	80
25	Temperatur Kondensator [°C]	50	20
	NCO-Gehalt [Gew.-%]		
	Vor der Kurzwegdestillation	5,5	6,3
30	Nach der Kurzwegdestillation	2,6	3,5
	Isocyanat-Monomer-Gehalt **) [%]		
	Vor der Kurzwegdestillation	7,6	6,5
	Nach der Kurzwegdestillation	0,02	0,01
35	Viskosität des Prepolymeren bei 25 °C [mPa·s]		
	Vor der Kurzwegdestillation	10261	2560
	Nach der Kurzwegdestillation	23483	5385
35	Farbzahl [Iod]		
	Vor der Kurzwegdestillation	0,1	0,1
	Nach der Kurzwegdestillation	0,2	0,1

**) bestimmt mittels HPLC

40 In Tabelle 3 wird die Monomerentfernung mittels eines einzelnen Verdampfers und mittels einer Verdampferkaskade verglichen. Die Prepolymere 4 und 5 wurden nach Beispiel 1 aus 2,4-MDI und Polyol 1 hergestellt. Prepolymer 4 hatte nach der Herstellung
 45 einen NCO-Gehalt von 5,3 Gew.-%, eine Viskosität bei 25°C von 7887 mPa·s und einen Diisocyanat-Monomergehalt von 6,8 Gew.-%. Prepolymer 5 hatte nach der Herstellung einen NCO-Gehalt von

5,6 Gew.-%, eine Viskosität von 6768 mPa·s bei 25°C und einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von 7,4 Gew.-%.

Tabelle 3

		Prepolymer 4	Prepolymer 5
Destillationsparameter			
10	Vakuum [mbar]	0,01	0,5 // 0,07
	Durchflussgeschwindigkeit [l/h]	160	160 // 60
	Rührerdrehzahl [U/min]	410	410
	Temperatur Vorlagebehälter [°C]	80	80
	Temperatur Verdampfer 1 [°C]	120	120
	Temperatur Verdampfer 2 [°C]	—	120
	Temperatur Kondensator 1 [°C]	50	50
	Temperatur Kondensator 2 [°C]	—	50
15	NCO-Gehalt [Gew.-%]		
	Vor der Destillation	5,3	5,6
	Nach Verdampfer-Einheit 1	3,6	3,9
	Nach Verdampfer-Einheit 2	—	3,3
20	Isocyanat-Monomer-Gehalt [Gew.-%]		
	Vor der Destillation	6,8	7,4
	Nach Verdampfer-Einheit 1	0,10	2,53
	Nach Verdampfer-Einheit 2	—	0,03
25	Viskosität bei 25°C [mPa·s]		
	Vor der Destillation	7868	6768
	Nach Verdampfer-Einheit 1	12941	8188
	Nach Verdampfer-Einheit 2	—	11724
30	Farbzahl [Iod]		
	Vor der Destillation	9,0	2,4
	Nach Verdampfer-Einheit 1	10,8	5,6
	Nach Verdampfer-Einheit 2	—	7,4

- 35 Das Prepolymer 5 wurde in einer Verdampferkaskade mit zwei hintereinandergeschalteten Verdampfer-Einheiten entmonomerisiert:
 Verdampfer-Einheit 1: Kurzwegverdampfer
 Verdampfer-Einheit 2: Kurzwegverdampfer
 Beide Kurzwegverdampfer waren vom gleichen Typ. Durch den Einsatz
 40 einer Verdampferkaskade an Stelle einer einzelnen Verdampfer-Einheit wurde eine deutliche Verbesserung bei der Monomeren-abtrennung erzielt.

- Als Vergleich wurde Monomerentfernung mittels Lösungsmittel-
 45 extraktion und Hochdruck-Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid durchgeführt.

Vergleichsbeispiel A)

Entmonomerisierung von Prepolymeren durch Extraktion mit n-Hexan
im Kutscher-Steudel-Extraktor (Perforator)

5 Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 festgehalten.

Tabelle 4

		4.4'-MDI	2.4'-MDI
10	Polyetheralkohol	Polyoll	
	NCO-Gehalt [Gew.-%]		
	Vor der Extraktion	5,5	5,6
	Nach der Extraktion	3,0	3,3
	MDI-Monomer-Gehalt [%] **)		
15	Vor der Extraktion	7,3	7,6
	Nach der Extraktion	1,0	0,6
	Viskosität des Prepolymeren bei 25° C [mPa·s]		
	Vor der Extraktion	7947	6366
	Nach der Extraktion	21096	10517
20	Farbzahl [Iod]		
	Vor der Extraktion	1,0	2,4
	Nach der Extraktion	8,8	14,0

25 **) bestimmt mittels HPLC

Die Lösungsmittlextraktion hatte folgende Nachteile:

Die extraktive Abtrennung von hohen MDI-Monomer-Gehalten
erforderte lange Extraktionszeiten, bei denen das MDI-

30 Prepolymer einer thermischen Belastung ausgesetzt war.

Dies zeigte sich in der Erhöhung der Farbzahl.

Der Monomergehalt lag deutlich über 0,1 Gew.-%.

35 Vergleichsbeispiel B

Entmonomerisierung von MDI-Prepolymeren durch Hochdruck-
Extraktion mittels überkritischem Kohlendioxid

Parameter:

40	Verhältnis Prepolymer zu Kohlendioxid	1 : 7
	Temperatur im Extraktor	63°C
	Druck im Extraktor	220 bar
	Temperatur im Monomer-Abscheider	60°C
	Druck im Monomer-Abscheider	55 bar
45	Temperatur im Kohlendioxid-Kondensator	13°C
	Druck im Kohlendioxid-Kondensator	56 bar

Vergleich der beiden Verfahren Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid und Kurzwegverdampfer-Destillation

Die Prepolymere wurden nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von 4,4'-MDI und Polyol 1 hergestellt.

		Hochdruck-Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid	Kurzwegverdampfer-Destillation
10	NCO-Gehalt [Gew.-%]		
	Vor dem Prozess	5,4	5,5
	Nach dem Prozess	2,7	2,9
	MDI-Monomer-Gehalt [%] **)		
	Vor dem Prozess	7,7	7,6
	Nach dem Prozess	0,28	0,04
15	Viskosität des Prepolymere bei 25°C [mPa·s]		
	Vor dem Prozess	11928	10261
	Nach dem Prozess	20472	18392
20	Farbzahl [Iod]		
	Vor dem Prozess	0,1	0,1
	Nach dem Prozess	0,5	0,2

**) bestimmt mittels HPLC

25 Nachteil der Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid:
 Die Löslichkeit des als Extraktionsmittel verwendeten Kohlendioxides beträgt im MDI-Prepolymer bis zu 0,4 Gew.-% und im MDI-Monomer bis zu 0,1 Gew.-%. Dies macht zumeist einen zusätzlichen
 30 Verarbeitungsschritt zur Produktentgasung erforderlich.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen und Urethan-
gruppen enthaltenden Prepolymeren, umfassend die Schritte
 - a) Reaktion mindestens eines Polyisocyanats mit einem
stöchiometrischen Überschuss mindestens einer Verbindung
mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven
Wasserstoffatomen,
 - b) Destillation des Reaktionsprodukts aus Schritt a) mittels
eines Kurzwegverdampfers.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
Destillation in Schritt b) in einer Verdampferkaskade aus
mindestens 2 hintereinandergeschalteten Verdampfern durch-
geführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als
Polyisocyanate Diisocyanate eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als
Polyisocyanate aliphatische Polyisocyanate eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als
Polyisocyanate aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
aromatischen Polyisocyanate ausgewählt sind aus der Gruppe,
enthaltend Isomere des Toluylendiisocyanats und Isomere des
Diphenylmethandiisocyanats.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als
aromatisches Polyisocyanat Diphenylmethandiisocyanat
verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als
aromatisches Polyisocyanat 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat
verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
Schritt b) bei einem Vakuum von 10 bis 10^{-3} mbar durchgeführt
wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) bei einer Temperatur im Verdampfer von 50 bis 210°C und einer Temperatur im Kondensator von 15 bis 55°C durchgeführt wird.
- 5 11. Verfahren Entfernung von monomeren Diisocyanaten aus Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymeren, dadurch gekennzeichnet, dass das Prepolymere nach seiner Herstellung einer Destillation mittels eines Kurzwegverdampfers
- 10 unterworfen wird.
12. Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an monomeren Diisocyanaten von kleiner oder gleich 0,1 Gew.-%, bezogen auf
- 15 das Gewicht des Prepolymeren bezogen, aufweisen.
13. Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltende Prepolymere, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 20 14. Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltende Prepolymere nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an monomeren Diisocyanaten von kleiner 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Prepolymeren, aufweisen.
- 25 15. Verwendung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymere nach Anspruch 12 oder 13 zur Herstellung von Polyurethanen.
- 30 16. Verwendung von Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymere nach Anspruch 12 oder 13 zur Herstellung von Schmelzklebstoffen, Verpackungsfolien, Beschichtungen und Dichtstoffen.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/12931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/10 B01D11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP 1 241 197 A (ROHM AND HAAS) 18 September 2002 (2002-09-18) page 2, line 24 -page 4, line 17; claims 1-11; examples 1-3	1-16
X	DE 199 39 840 A (BAYER) 1 March 2001 (2001-03-01) page 2, line 24 - line 60; claim 1 page 3, line 38 - line 40	1,3,5,6, 9
X	EP 1 138 707 A (DEGUSSA) 4 October 2001 (2001-10-04) page 2, column 1, line 25 -page 2, column 2, line 11; claims 1,2	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 2003

Date of mailing of the international search report

12/03/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/12931

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1241197	A	18-09-2002	BR 0200744 A	07-01-2003
			CN 1375510 A	23-10-2002
			EP 1241197 A1	18-09-2002
			JP 2002265552 A	18-09-2002
DE 19939840	A	01-03-2001	DE 19939840 A1	01-03-2001
			AU 6994800 A	19-03-2001
			BR 0013485 A	07-05-2002
			CN 1371396 T	25-09-2002
			CZ 20020649 A3	12-06-2002
			WO 0114443 A1	01-03-2001
			EP 1224233 A1	24-07-2002
			HU 0203200 A2	28-01-2003
			TR 200200413 T2	21-11-2002
EP 1138707	A	04-10-2001	DE 10015891 A1	11-10-2001
			EP 1138707 A1	04-10-2001
			JP 2001278935 A	10-10-2001
			US 2001027242 A1	04-10-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12931

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/10 B01D11/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	EP 1 241 197 A (ROHM AND HAAS) 18. September 2002 (2002-09-18) Seite 2, Zeile 24 -Seite 4, Zeile 17; Ansprüche 1-11; Beispiele 1-3	1-16
X	DE 199 39 840 A (BAYER) 1. März 2001 (2001-03-01) Seite 2, Zeile 24 - Zeile 60; Anspruch 1 Seite 3, Zeile 38 - Zeile 40	1,3,5,6, 9
X	EP 1 138 707 A (DEGUSSA) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) Seite 2, Spalte 1, Zeile 25 -Seite 2, Spalte 2, Zeile 11; Ansprüche 1,2	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. März 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/03/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12931

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1241197	A	18-09-2002	BR 0200744 A 07-01-2003
		CN 1375510 A 23-10-2002	
		EP 1241197 A1 18-09-2002	
		JP 2002265552 A 18-09-2002	
DE 19939840	A	01-03-2001	DE 19939840 A1 01-03-2001
		AU 6994800 A 19-03-2001	
		BR 0013485 A 07-05-2002	
		CN 1371396 T 25-09-2002	
		CZ 20020649 A3 12-06-2002	
		WO 0114443 A1 01-03-2001	
		EP 1224233 A1 24-07-2002	
		HU 0203200 A2 28-01-2003	
		TR 200200413 T2 21-11-2002	
EP 1138707	A	04-10-2001	DE 10015891 A1 11-10-2001
		EP 1138707 A1 04-10-2001	
		JP 2001278935 A 10-10-2001	
		US 2001027242 A1 04-10-2001	